

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09J 177/08, 177/06, 177/00, C08K 3/26, C08G 69/34		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/24450 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 1995 (14.09.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00757 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. März 1995 (02.03.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 08 277.0 11. März 1994 (11.03.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEUCHER, Reimar [DE/DE]; Am Eggershof 22, D-50259 Pulheim (DE). KOPANNIA, Siegfried [DE/DE]; Ringofenweg 3, D-47809 Krefeld (DE). MAASSEN, Ulrike [DE/DE]; Neuenberger Strasse 44, D-41470 Neuss (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: POLYAMIDE HOT-MELT-TYPE ADHESIVE (54) Bezeichnung: POLYAMID-SCHMELZKLEBSTOFF (57) Abstract The disclosed hot-melt-type adhesive is characterised in that the amine value of the polyamide is higher than its acid number and in that it contains a carbonate as filler. Chalk with grains of 0.05 to 50 µm size is preferably used as carbonate. The admixture of carbonate allows metals to be more solidly glued together in the electric industry. In addition, water vapour permeability is improved. These hot-melt-type adhesives should therefore be used for gluing together cables with composite-layer sheaths. (57) Zusammenfassung Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid eine höhere Amin- als Säure-Zahl hat und daß er ein Carbonat als Füllstoff enthält. Als Carbonat wird vorzugsweise Kreide mit einer Korngröße von 0,05 bis 50 µm eingesetzt. Ihr Zusatz führt zu einer höheren Festigkeit von Metallverklebungen im Bereich der Elektro-Industrie. Außerdem ist die Wasserdampfdurchlässigkeit günstiger. Die Schmelzklebstoffe sollten daher zum Verkleben von Schichtenmantelkabeln verwendet werden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Polyamid-Schmelzklebstoff"

Die Erfindung betrifft einen Polyamid-Schmelzklebstoff mit Füllstoffen sowie seine Verwendung.

Polyamid-Schmelzklebstoffe mit Füllstoffen sind bekannt. So wird in der DE 23 61 486 ein Schmelzklebstoff beschrieben, der aus einem Polyamidharz und aus 5 bis 80 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffes besteht. Das Polyamidharz wird aus 0,5 bis 0,8 Äquivalenten einer polymeren Fettsäure, 0,2 bis 0,5 Äquivalenten einer weiteren Dicarbonsäure, 0 bis 0,6 Äquivalenten an Ethylendiamin und 0,4 bis 1,0 Äquivalenten an Piperazin hergestellt, wobei das Äquivalenzverhältnis von Carbonsäuren und Diaminen etwa gleich groß sein soll. In den 5 Beispielen werden ausschließlich Polyamide beschrieben, in denen die Säurezahl größer als die Aminzahl ist, und zwar um mindestens 2 Einheiten. Als anorganische Füllstoffe werden Kreide und Schwerspat genannt (siehe Beispiele sowie Seite 2, Absatz 4). Der Polyamid-Schmelzklebstoff soll als Kantenleim für wärmestandfeste Kantenverleimungen verwendet werden. Als Kantenmaterialien kommen Furniere aus Holz, Melaminformaldehyd-bzw. Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Polyester sowie Polyvinylchlorid und

- 2 -

Poly-Acrylnitril-Butadien-Styrol in Frage. Diese Kantenmaterialien werden mit Möbelplatten verklebt.

Auch aus der Firmenschrift "Eurelon" der Firma Schering AG sind Polyamid-Schmelzklebstoffe mit Füllstoffen bekannt. Unter den 15 beschriebenen Typen ist ein Type mit einer höheren Aminzahl als Säurezahl. Alle anderen Typen haben entweder praktisch gleiche Zahlen oder die Säurezahl ist höher. Diese Polyamidharze können in der Schmelze mit anorganischen Füllstoffen wie Kreide, Schwerspat, Kaolin oder Aluminiumoxid versetzt werden. Wegen der zum Teil relativ niedrigen Schmelzviskosität der Harze sollte leichten, wenig zum Sedimentieren neigenden Füllstoffen der Vorzug gegeben werden, um das Absetzen des Füllstoffes während der Verarbeitung des Schmelzklebstoffes möglichst zu vermeiden. Das Zumischen von Füllstoffen wird empfohlen, wenn bei der Verklebung von porösen Werkstoffen ein zu dünnflüssiger Klebstoff so stark in das Substrat eindringt, daß die eigentliche Klebfuge nur aus einem hauchdünnen Film besteht. Die zu verklebenden Flächen sollen nicht nur entfettet werden, sondern es ist in den meisten Fällen zusätzlich erforderlich, z.B. bei Metallen störende Oxid- oder Zunderschichten durch mechanisches Aufrauen oder Beizen zu entfernen oder bei Kunststoffen mit unpolaren Oberflächen diese durch eine chemische Vorbehandlung in einen polaren Zustand zu überführen. Es können folgende Werkstoffe verklebt werden: Aluminium und Aluminiumlegierungen, Stahl und nicht rostender Stahl, Magnesium und Magnesiumlegierungen, keramische Werkstoffe, Glas und Porzellan, Beton und Asbestzement, Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Schaumstoffe, Leder und Gummi, Natur- und Synthesekautschuk sowie verschiedene Werkstoffe wie duroplastische Kunststoffe, PVC-Hart, Polystyrol, Polyacrylate, Polycarbonate und Polyacetate. Die Schmelzklebstoffe werden nicht nur in der Schuhindustrie, Möbelindustrie, Autoindustrie und Verpackungs- bzw. Emballagen-Industrie, sondern auch in

- 3 -

der Elektro-Industrie angewendet. Dort u.a. zum Abkleben von Spulenenden und Spulenwicklungen, bei der Verklebung von Gehäusen sowie bei der Anbringung von Zierblenden usw.

Die DE 42 11 125 beschreibt Polyamid-Schmelzklebstoffe, die 0,5 bis 2 Gew.-% an Füllstoffen enthalten können. Konkrete Angaben zu der Art der Füllstoffe werden nicht gemacht. Die Polyamide können sowohl säure- als auch aminterminiert sein. In den Beispielen werden aminterminierte Polyamide eingesetzt. Die Schmelzklebstoffe werden zum Verkleben von unvorbehandelten Polyethylen und Polyvinylchlorid oder Metallen, insbesondere Kupfer, Blei und Aluminium miteinander oder mit sich selbst verwendet. Konkrete Anwendungen liegen im Bereich der Elektro-Industrie, insbesondere beim Verbinden von Kabeln und Leitungen.

Aufgabe der Erfindung war es, die Festigkeiten der Metallverklebungen im Bereich der Elektro-Industrie zu verbessern.

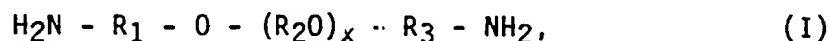
Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Auswahl von 2 Komponenten: Das Polyamid soll eine höhere Amin- als Säure-Zahl haben und der Füllstoff soll ein Carbonat sein.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff enthält als wesentliche Komponente ein Polyamid auf der Basis von dimerisierter Fettsäure. "Dimerisierte Fettsäuren" werden durch Kupplung von ungesättigten langkettigen einbasischen Fettsäuren, z.B. Linolensäure, Ölsäure, erhalten. Sie ist ein Gemisch vieler Isomere (siehe R.F. Paschke, L.E. Peterson und D.H. Wheeler, Journal of the American Oil Chemists' Society, 41, 723 (1964)). Selbstverständlich können auch Trimere und weitere Oligomere in geringem Maße enthalten sein. Die Säuren sind seit langem bekannt und im Handel erhältlich.

- 4 -

Die erfindungsgemäßen Polyamide sind vorzugsweise folgendermaßen zusammengesetzt:

- 35 bis 49,5 Mol-% dimerisierte Fettsäure sowie
- 0,5 bis 15 Mol-% monomere Fettsäure mit 12 bis 22 C-Atomen und
- 2 bis 35 Mol-% Polyetherdiamine der allgemeinen Formel



in der

x eine Zahl zwischen 8 und 80, vornehmlich zwischen 8 und 40,

R₁ und R₃ gleiche oder verschiedene aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen

R₂ einen gegebenenfalls verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt,

sowie

- 15 bis 48 Mol-% aliphatische Diamine mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei die dimerisierten Fettsäuren bis zu 2/3 durch aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen ersetzt werden können.

Es ist aber auch günstig, ein Polyamid einzusetzen, welches erhalten wurde aus:

- 20 bis 49,5 Mol-% dimerisierter Fettsäure sowie
- 0,5 bis 15 Mol-% monomere Fettsäure mit 12 bis 22 C-Atomen und
- 20 bis 55 Mol-% eines wenigstens 2 primäre Aminogruppen tragenden Amins mit 2 bis 40 C-Atomen, wobei die dimerisierten Fettsäuren bis zu 2/3 durch

- 5 -

aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen ersetzt sein können.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamide können darüber hinaus noch weitere in Schmelzklebern gängige Rohstoffe enthalten. So sind insbesondere aliphatische Dicarbonsäuren gebräuchlich. Geeignete aliphatische Carbonsäuren weisen vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome auf. So sind beispielsweise Glutarsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure oder auch Sebacinsäure geeignet. Durch diese Säuren kann Dimerfettsäure molmäßig bis zu 2/3 ersetzt werden. Dabei ist es dem Fachmann bekannt, daß durch Zusatz von Sebacinsäure der Schmelzpunkt der Polyamide in gewissen Grenzen erhöht werden kann. Weitere im Schmelzkleber mögliche Rohstoffe sind langkettige Aminocarbonsäuren wie 11-Aminoundecansäure oder auch Lauryllactam. In kleinen Mengen können auch die in der Faserchemie bekannten Polyamid-Rohstoffe wie beispielsweise Caprolactam eingesetzt werden. Diese Stoffe erlauben es dem Fachmann, den Schmelzpunkt in gewissen Grenzen zu erhöhen.

Bezüglich der Aminkomponenten in den Polyamiden ist auszuführen, daß hier Polyetherpolyole mit primären Aminoendgruppen bevorzugt sind. Geeignete Polyetherpolyole mit Aminoendgruppen basieren auf Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetrahydrofuran. Dabei sind Polyetherpolyole mit Aminoendgruppen bevorzugt, die nicht oder nur geringfügig wasserlöslich sind. Die eingesetzten Polyetherpolyole mit Aminoendgruppen weisen Molekulargewichte zwischen 700 und 3 500 oder auch zwischen 1 200 und 2 500 auf. Eine besonders geeignete Rohstoffklasse sind beispielsweise die Bis-(3-aminopropyl)-polytetrahydrofurane eines Molekulargewichts zwischen 700 und 3 500 oder die Bis-(2-aminopropyl)-polyoxypropylene eines Molekulargewichts zwischen 1 200 und 2 500. Weiterhin können auch primäre lineare Alkylendiamine mit 2 bis 10 C-Atomen eingesetzt

- 6 -

werden etwa Hexamethyldiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan. Geeignet ist auch Piperazin und Dipiperidylpropan.

Eine weitere geeignete Klasse von Diaminen leitet sich von den Dimerfettsäuren ab und enthält statt der Carboxylgruppen primäre Aminogruppen. Derartige Substanzen werden häufig Dimerdiamine genannt. Sie werden durch Nitrilbildung aus den dimerisierten Fettsäuren und anschließende Hydrierung erhalten.

Bezüglich des molekularen Aufbaus der den erfindungsgemäßen verträglichen Mischungen zugrunde liegenden Polyamide ist das Folgende auszuführen: Dem auf diesem Gebiete tätigen Fachmann ist es bekannt, daß monofunktionelle, difunktionelle und trifunktionelle Rohstoffe in einem bestimmten Verhältnis eingesetzt werden, um schmelzbare, d.h. nicht vernetzte Produkte zu erhalten. Es gilt hier das allgemeine Fachwissen der Polymerchemie. Danach kann beim Auftreten von Vernetzungen / Vergelungen durch Absenken des Anteils an trifunktionellen Komponenten (Trimerfettsäuren) und/oder Erhöhen des Gehalts an monofunktionellen Aminen oder Fettsäuren zu Rezepturen gelangt werden, die nicht zur Vergelung neigen. Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Schmelzkleber läßt sich am besten durch GPC ermitteln.

Die erfindungsgemäßen Schmelzkleber haben überwiegend Amino-Endgruppen. Die Aminzahlen liegen in der Regel zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 4 und 10. Die Aminzahlen sind vorzugsweise um 2, insbesondere um 4 Einheiten größer als die Säurezahlen.

Die Aminzahl gibt an wieviel mg KOH einem g der Substanz äquivalent sind. Sie wurde nach der DIN 16945, Blatt 1, unter folgenden Bedingungen bestimmt: Ca. 2,5 bis 6 g des zu untersuchenden Polyamid-Schmelzklebstoffes werden in einem Erlenmeyer-Kolben genau gewogen und in der Kälte mit 100 ml eines Gemisches aus

- 7 -

Toluol/n-Butanol (gleiche Volumenanteile) versetzt. Die Probe wird unter Wärmen gelöst. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Ethanol und 3 ml Brom-Cresol-grün hinzugefügt. Titriert wird mit einer 0,5 N Salzsäure.

Die Säurezahl gibt an, wieviel mg KOH erforderlich sind, um 1 g Substanz zu neutralisieren. Sie wird nach DIN 53402 folgendermaßen bestimmt: In einem Erlenmeyer-Kolben werden ca. 2,5 bis 6 g genau eingewogen und in 100 ml eines neutralisierten Gemisches von Toluol/n-Butanol (gleiche Volumenteile) in der Wärme gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung werden 50 Ethanol hinzugefügt sowie Phenolphthalein als Indikator. Titriert wird mit einer 0,5 N Kalilauge.

Füllstoffe werden im allgemeinen gebraucht, um das Volumen und/oder das Gewicht zu erhöhen. Im vorliegenden Fall trifft das auch für den Schmelzklebstoff zu. Zusätzlich wird jedoch noch die technische Verwendbarkeit verbessert, vor allem durch Erhöhung der Festigkeiten. Bei den erfindungsgemäßen Füllstoffen handelt es sich um Carbonate, also um Salze, die sich von der Kohlensäure ableiten, insbesondere um Calciumcarbonat. Es können aber auch Carbonate von anderen Metallen verwendet werden, wie z.B. Magnesium, Aluminium. Konkrete Beispiele für die Carbonate sind: Kreide, Magnesium-Hydroxocarbonat, Hydrotalcit (Dialuminium-Hexamagnesium-Carbonat-Hexadecahydroxid). Vorzugsweise sind die Füllstoffe beschichtet, z.B. mit ca. 2 Gew.-% an Calciumstearat oder carboxyliertem Polybutadien.

Die primäre Partikelgröße der Füllstoffe liegt im Bereich von 50 bis 0,05 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,06 μm . Die Bestimmung der Teilchengröße basiert auf Luftpermeations-Technik.

Dazu wird die Zeit bestimmt, die eine bestimmte Luftmenge bei einem bestimmten Druck benötigt, um durch eine Tablette von bestimmtem

- 8 -

Durchmesser und bestimmter Dicke hindurchzuströmen, wobei die Tablette aus dem zu untersuchenden Stoff bei einem bestimmten Druck hergestellt wurde. Ein Vergleich mit den Durchströmzeiten von Stoffen mit bekannten Partikel-Durchmessern gibt Auskunft über den Partikel-Durchmesser des zu untersuchenden Stoffes.

Die Carbonate werden in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise von 20 bis 40 Gew.-% zugesetzt, bezogen auf den Polyamid-Schmelzklebstoff insgesamt.

Neben diesen beiden wesentlichen Komponenten, nämlich aminterminiertem Polyamid und Carbonat können die Schmelzklebstoffe fakultativ noch weitere Komponenten erhalten, insbesondere weitere Polymere wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate, klebrigmachende Harze, Weichmacher, Füllstoffe wie z.B. Microkohlkugeln aus Glas oder Kunststoffen, Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Konservierungsmittel und Fungicide.

Das zusätzliche Polymere, z.B. das Ethylen-Vinylacetat-Copolymere kann das Polyamid bis zu einem Ausmaß von 40 %, bezogen auf das Polyamid ersetzen. Die Additive werden in einer Menge von 0,1 bis 5,0, vorzugsweise von 0,2 bis 1,5 Gew.-% zugesetzt, bezogen auf den Schmelzklebstoff insgesamt. Vorzugsweise setzt sich also der Polyamid-Schmelzklebstoff folgendermaßen zusammen:

- a) 30 bis 95 %, insbesondere 60 bis 80 % Polyamid, welches teilweise ersetzt werden kann durch andere Polymere,
- b) 5 bis 70 %, insbesondere 20 bis 40 % Carbonat und
- c) 0,1 bis 5,0, insbesondere 0,2 bis 1,5 % sonstigen Additiven.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe lassen sich auf bekannte Art und Weise herstellen. So können die Carbonate mit Hilfe von beheizbaren Knetern oder Extrudern in fertige Polyamid-Schmelzklebstoffe eingearbeitet werden. Normalerweise geht man

- 9 -

folgendermaßen vor: Der Schmelzklebstoff wird bei 160 bis 180 °C aufgeschmolzen. Zu der Schmelze wird der Füllstoff unter Rühren in kleinen Portionen zugegeben. Nach der Homogenisierung von Schmelze und Füllstoff wird der Stabilisator z.B. Irganox 1010 zugegeben und ebenfalls homogenisiert. Vor dem Austrag wird noch zweckmäßigerweise evakuiert. Das fertige Produkt hat eine Dichte von ca. 1,3 g/cm³.

Um die maximale Mischungstemperatur festzustellen, empfiehlt es sich anhand von DSC-Messungen festzustellen, ab wann sich das Carbonat zersetzt bzw. schmilzt. Für das Hydrotalcit C 300 liegt diese Temperatur bei etwa 210 °C, für das Carbonat Winnofil liegt sie darüber. Um eine Verfärbung bei diesen hohen Temperaturen zu vermeiden, sollte man einen Stabilisator zusetzen, z.B. Irganox 1010. Weiterhin sollte man sich auch an der Verarbeitungstemperatur der Polyamide orientieren.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe sind auch im geschmolzenen Zustand lagerstabil. So setzt sich nur sehr wenig an Füllstoff ab, wenn man den Schmelzklebstoff 60 Stunden bei 170 °C lagert.

Obwohl ein Viskositätsanstieg mit dem Zusatz der Carbonate verbunden ist, sind doch die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe nahezu wie üblich zu verarbeiten. Z.B. wird eine Verklebung entsprechend den DIN-Normen 53282 und 53539 durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe führen zu einer höheren Schälfestigkeit auf Metallen und zu einer größeren Beständigkeit gegenüber Petrolat. Ein weiterer Vorteil ist die im Vergleich zu ungefülltem Polyamid günstigere Wasserdampfdurchlässigkeit, d.h. eine geringere.

- 10 -

Aufgrund dieser positiven Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe eignen sie sich besonders zum Verkleben von Metallen untereinander sowie mit Kunststoffen, insbesondere mit Polyolefinen und Polyestern. Viele Anwendungen liegen im Bereich der Elektro-Industrie, insbesondere beim Verkleben von Schichtenmantelkabeln. Konkrete Anwendungen sind: Lichtwellenleiterkabel und Energiekabel.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert:

B e i s p i e l

A) Verwendete Polyamide

a) Macromelt 6797 (Fa. Henkel KGaA):

Hierbei handelt es sich um einen aminterminierten Polyamid-Schmelzklebstoff auf der Basis von Dimerfettsäure mit einer Amin-Zahl von max. 10,0 und einer Säurezahl von max. 3,0.

b) Macromelt 6239 (Fa. Henkel KGaA):

Hierbei handelt es sich um einen aminterminierten Polyamid-Schmelzklebstoff auf der Basis von Dimerfettsäure mit einer Amin-Zahl von 5,0 bis 10,0 und einer Säurezahl von max. 2,0.

c) Macromelt 22-247 (Fa. Henkel KGaA):

Hierbei handelt es sich um einen aminterminierten Polyamid-Schmelzklebstoff auf der Basis von Dimerfettsäure mit einer Amin-Zahl von 5,0 bis 10,0 und einer Säurezahl von max. 1,0.

d) Macromelt 6735 (Fa. Henkel KGaA):

Hierbei handelt es sich um einen Polyamid-Schmelzklebstoff auf der Basis von Dimerfettsäure mit einer Amin-Zahl von 4,0 bis 10,0 und einer Säure-Zahl von max. 2,0.

e) Macromelt 6238 (Fa. Henkel KGaA):

Hierbei handelt es sich um einen säureterminierten Polyamid-Schmelzklebstoff auf der Basis von Dimerfettsäure mit einer Amin-Zahl von max. 2,0 und einer Säure-Zahl von 6,0 bis 12,0.

- 12 -

B) Verwendete Füllstoffe

- a) Winnofil SPTB: CaCO_3 mit Stearat gecoatet, Fa. ICI Resins,
- b) Hydrotalcit C 300: basisches Mg-Al-Carbonat, Fa. Giulini,
- c) Fortimax "M", heute Winnofil FXM: CaCO_3 mit carbox.
Polybutadien, gecoatet, Fa. ICI Resins,
- d) Omyacarb 4 BG: Kreide, Fa. Omya GmbH.
- e) Socal U1R: Kreide, Fa. Solvay.

C) Herstellung der modifizierten Schmelzklebstoffe

Die Ansätze der Versuchsreihen wurden alle im Thermoblock bei etwa 180 bis 200 °C hergestellt. Das Polyamide wurde vorgelegt und der Füllstoff langsam zugegeben. Das Mischen dauert etwa 0,5 bis 2,0 Stunden. Die modifizierten Schmelzklebstoffe haben ein hellbraunes, caramelartiges Aussehen.

D) Verklebungen

Als Substrate wurden Folien aus Kupfer mit einer Dicke von 0,2 mm und Folien aus Aluminium mit einer Dicke von 0,3 mm verwendet. Die Substratoberflächen wurden mit Isopropanol sorgfältig gereinigt. Der Klebstoff wurde mit einer Schichtdicke von ca. 0,4 bis 0,7 mm aufgetragen. Die Substrate wurden mit einem Druck von max. 10 bar innerhalb von 2 Minuten bei 200 °C verklebt.

E) Messung n

Nach einer Lagerzeit von mindestens 24 Stunden bei ca. 25 °C und ca. 60 % relative Luftfeuchtigkeit wurden die Proben folgendermaßen untersucht:

- a) Erweichungspunkt in °C nach ASTM E 28.
- b) Schälfestigkeit in N/cm nach DIN 53282 und DIN 53539 Verfahren C.
- c) Dichte in g/cm³ nach ASTM D 792.
- d) Petrolatbeständigkeit in % nach DIN 57472/VDE 0472.
- e) Spotttest: Dazu wird der Schmelzklebstoff auf ein Substrat gegeben und nach 24 Stunden per Hand wieder entfernt. Die dafür notwendige Kraft wird subjektiv durch Noten von 0 bis 15 angegeben:
0 gibt einen ungenügenden niedrigen Kraftaufwand an,
15 einen sehr hohen.

Außerdem wurde f) die Schmelzviskosität in mPas bei 180 und 200 °C nach ASTM D 3236 bestimmt.

F) Ergebnisse

a) Zusammenfassung und Ergebnisse bei Variation der Füllstoffe

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	6b
Macromelt 6735 %	100	60	90	80	90	80	90
Socal UIR	-	40	-	-	-	-	10
Omyacarb 4 BG %	-	-	10	20	-	-	-
Winnofil SPTB %	-	-	-	-	10	20	-
Hydrotalcit C 300 %	100,8	104,4	106,5	112,1	107,4	114,2	101,8
Erweichungspunkt °C	ca. 1	1,279	-	-	-	-	1,02
Dichte g/cm ³							
Schmelzviskosität mPa·s							
180 °C	21000	29000	38000	78750	47000	68750	37250
200 °C	8500	14750	19000	45000	18500	31250	9150

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung der Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	6b
Petrolat- beständigkeit %	3,7	2,8	-	-	-	-	-
Spotttests							
Al	2	-	3	3	3	5	-
Schälfestigkeit N/cm							
Al	4,6	13,8	-	-	-	-	-
Cu	20,6	42,8	53,7 A/K	-	61,5 A/K	19,1 A	54,8 A

- 15 -

A = Adhäsionsbruchbild

K = Kohäsionsbruchbild

A/K = Adhäsions- und Kohäsionsbruchbild

Die Versuche zeigen eine signifikante Verbesserung der Festigkeit (Spotttest und Schälfestigkeit), der Petrolatbeständigkeit und des Erweichungspunktes. Die Dichte und die Schmelzviskosität wurden erhöht.

- 16 -

b) Zusammensetzung und Ergebnisse bei Zusatz eines Füllstoffes und eines Weichmachers

Versuchs-Nr.	7	8	9	10
Macromelt 6735 %	90	80	85	70
Ketjenflex 8 ¹⁾ %	-	-	5	-
Fortimax "M" %	10	20	10	30
Erweichungspunkt °C	105,4	108,4	92,8 98,7	98,1 114,5
Schmelz- viskosität mPas				
180 °C	27000	44000	19700	105333
200 °C	13000	20550	-	49200
Spottests				
Cu	15	14	14	13
Schälfestigkeit N/cm				
Cu	63,5 A/K	83,5 A/K	30,7 A	-
Al	-	11,6 A		

1) Ketjenflex 8 ist ein Weichmacher auf der Basis von p-Toluolsulfonsäureamid der Fa. AKZO AG.

Die Wirkungen der Füllstoff-Zugabe werden bestätigt (Vergleiche Versuche 7 bis 10 mit Versuch 1). Der Weichmacher verringert die Schmelzviskosität.

- 17 -

c) Zusammensetzung und Ergebnisse bei Variation der
aminterminierten Polyamide

Versuchs-Nr.	11	12	13	14	15	16
Macromelt 6239 %	80	100	-	-	-	-
Macromelt 22-247 %	-	-	80	100	-	-
Macromelt 6797 %	-	-	-	-	80	100
Fortimax "M" %	20	-	20	-	20	-
Schmelz- viskosität mPas						
180 °C	-	-	-	-	11775	4267
190 °C	77500	26250	62500	21000	-	-
Spotttests						
Cu	12	8	11	8	15	10
PE	5	2	2	1	0	0
Schälfestigkeit N/cm						
Cu	31,7 A	26,7 A	36,0 A	17,2 A	82,9 K	60,8 K

Alle aminterminierten PA-Schmelzklebstoffe zeigen Verbesserungen der Festigkeit und Erhöhung der Viskosität beim Zusatz des Füllstoffes.

- 18 -

d) Zusammensetzung und Ergebnisse bei Zusatz von Füllstoffen (Kreide) zu säureterminierten und zu aminterminierten PA-Schmelzklebstoffen

Versuchs-Nr.	17	18	19	20
Macromelt 6735 %	60	100	-	-
Macromelt 6238 %	-	-	100	60
Omyacarb 4 BG %	40	-	-	40
Erweichungspunkt °C	104,4	100,8	138,3	139,9
Viskosität (mPas):				
180 °C	29000	21150	7967	21750
200 °C	14750	8550	3800	11250
Schälfestigkeiten (N/cm)				
Cu	42,8 A/K	20,6 A	38,3 A/K	13,5 A

Nur in aminterminierten PA-Schmelzklebstoffen ist eine Verbesserung der Festigkeit zu beobachten, bei säureterminierten PA-Schmelzklebstoffen eine Verschlechterung.

Patentansprüche

1. Polyamid-Schmelzklebstoff mit Füllstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid eine höhere Amin- als Säurezahl hat und der Füllstoff ein Carbonat ist.
2. Polyamid-Schmelzklebstoff dadurch gekennzeichnet, daß er aus
 - a) 30 bis 95 %, insbesondere 60 bis 80 % Polyamid,
 - b) 5 bis 70 %, insbesondere 20 bis 40 % Carbonat und
 - c) 0,1 bis 5 %, insbesondere 0,2 bis 1,5 % sonstigen Additiven besteht.
3. Polyamid-Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein Calciumcarbonat ist, insbesondere ein beschichtetes Calciumcarbonat.
4. Polyamid-Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff feinkörnig ist, insbesondere eine Korngröße von 0,05 bis 50 µm hat (Meßmethode Luftpermeation).
5. Polyamid-Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid eine um mindestens 2 Einheiten höhere Aminzahl als Säurezahl hat.
6. Verwendung des Polyamid-Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Verkleben von Metallen, insbesondere von kupfer- und aluminiumhaltigen Metallen.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle mit Kunststoffen verklebt werden, insbesondere mit Polyolefinen, Polyestern und PVC.

- 20 -

8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7, gekennzeichnet durch Verklebungen an Schichtenmantelkabeln, z.B. Lichtwellenleiterkabel und Energiekabel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
P 95/00757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09J177/08 C09J177/06 C09J177/00 C08K3/26 C08G69/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09J C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 253 812 (SCHERING) 8 August 1975	
A	& DE,A,23 61 486 (SCHERING) 12 June 1975 cited in the application ---	
A	DE,A,25 52 518 (TEXACO) 12 August 1976 see page 9, paragraph 2 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8025, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 80-44358C & JP,A,55 063 223 (MITSUBISHI PLASTICS IND) 14 May 1980 see abstract --- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 1995

Date of mailing of the international search report

08.06.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/EP 95/00757

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 127 (C-113) 13 July 1982 & JP,A,57 053 579 (DAINIPPON INK & CHEM INC) 30 March 1982 see abstract ---</p>	
A	<p>WO,A,93 20166 (HENKEL) 14 October 1993 & DE,A,42 11 125 (HENKEL) 7 October 1993 cited in the application ---</p>	
A	<p>FR,A,1 411 568 (DU PONT) 9 August 1965 -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. Application No
EP 95/00757

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2253812	04-07-75	DE-A- 2361486	12-06-75
		CA-A- 1037185	22-08-78
		GB-A- 1496508	30-12-77
		JP-A- 50087429	14-07-75
		NL-A- 7416025	12-06-75
		SE-B- 415269	22-09-80
		SE-A- 7409297	11-06-75

DE-A-2361486	12-06-75	CA-A- 1037185	22-08-78
		FR-A- 2253812	04-07-75
		GB-A- 1496508	30-12-77
		JP-A- 50087429	14-07-75
		NL-A- 7416025	12-06-75
		SE-B- 415269	22-09-80
		SE-A- 7409297	11-06-75

DE-A-2552518	12-08-76	BE-A- 835847	21-05-76
		CH-A- 625258	15-09-81
		FR-A, B 2292753	25-06-76
		GB-A- 1530789	01-11-78
		JP-C- 968260	31-08-79
		JP-A- 51075737	30-06-76
		JP-B- 53048238	27-12-78
		NL-A- 7513846	01-06-76
		US-A- 4133803	09-01-79

WO-A-9320166	14-10-93	DE-A- 4211125	07-10-93
		CA-A- 2133562	14-10-93
		EP-A- 0633919	18-01-95

DE-A-4211125	07-10-93	CA-A- 2133562	14-10-93
		WO-A- 9320166	14-10-93
		EP-A- 0633919	18-01-95

FR-A-1411568	17-12-65	US-A- 3322715	30-05-67

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/00757

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09J177/08 C09J177/06 C09J177/00 C08K3/26 C08G69/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09J C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 253 812 (SCHERING) 8. August 1975	
A	& DE,A,23 61 486 (SCHERING) 12. Juni 1975 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	DE,A,25 52 518 (TEXACO) 12. August 1976 siehe Seite 9, Absatz 2 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8025, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 80-44358C & JP,A,55 063 223 (MITSUBISHI PLASTICS IND) 14. Mai 1980 siehe Zusammenfassung --- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "I" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08.06.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
EP 95/00757

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 127 (C-113) 13. Juli 1982 & JP,A,57 053 579 (DAINIPPON INK & CHEM INC) 30. März 1982 siehe Zusammenfassung ---	
A	WO,A,93 20166 (HENKEL) 14. Oktober 1993	
A	& DE,A,42 11 125 (HENKEL) 7. Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	FR,A,1 411 568 (DU PONT) 9. August 1965 -----	

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00757

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2253812	04-07-75	DE-A- 2361486	12-06-75
		CA-A- 1037185	22-08-78
		GB-A- 1496508	30-12-77
		JP-A- 50087429	14-07-75
		NL-A- 7416025	12-06-75
		SE-B- 415269	22-09-80
		SE-A- 7409297	11-06-75

DE-A-2361486	12-06-75	CA-A- 1037185	22-08-78
		FR-A- 2253812	04-07-75
		GB-A- 1496508	30-12-77
		JP-A- 50087429	14-07-75
		NL-A- 7416025	12-06-75
		SE-B- 415269	22-09-80
		SE-A- 7409297	11-06-75

DE-A-2552518	12-08-76	BE-A- 835847	21-05-76
		CH-A- 625258	15-09-81
		FR-A, B 2292753	25-06-76
		GB-A- 1530789	01-11-78
		JP-C- 968260	31-08-79
		JP-A- 51075737	30-06-76
		JP-B- 53048238	27-12-78
		NL-A- 7513846	01-06-76
		US-A- 4133803	09-01-79

WO-A-9320166	14-10-93	DE-A- 4211125	07-10-93
		CA-A- 2133562	14-10-93
		EP-A- 0633919	18-01-95

DE-A-4211125	07-10-93	CA-A- 2133562	14-10-93
		WO-A- 9320166	14-10-93
		EP-A- 0633919	18-01-95

FR-A-1411568	17-12-65	US-A- 3322715	30-05-67
